DIE NATURWISSENSCHAFTEN

22. Jahrgang 29. Juni 1934 Heft 26

Walther Nernst zum siebzigsten Geburtstage.

Von MAX BODENSTEIN, Berlin.

Am 25. Juni 1934 begeht WALTER NERNST die Feier seines siebzigsten Geburtstages. DIE NATURWISSENSCHAFTEN und die Naturwissenschaftler der ganzen Welt können den Tag nicht vorübergehen lassen, ohne ihm dazu die aufrichtigsten Glückwünsche auszusprechen und den wärmsten Dank für all das, was er ihnen in seinem arbeitsreichen Leben geschenkt hat.

NERNSTS Lehr- und Wanderjahre waren die eines jungen Physikers, seine ersten wissenschaftlichen Arbeiten waren von FRIEDRICH KOHLRAUSCH in Würzburg und von BOLTZMANN und ETTINGHAUSEN in Graz angeregt. Aber dann zog ihn, wohl unter Mitwirkung von ARRHENIUS, mit dem er in Würzburg viel zusammen gewesen war, die „neue Lehre" der physikalischen Chemie in ihren Bann: 1897 wurde er Assistent in OSTWALDS Institut in Leipzig, und hier wurde er, wenn auch an Jahren etwas jünger als das Dreigestirn ARRHENIUS-OSTWALD-VAN 'T HOFF, mit ihm einer der Hauptförderer und Vertiefer der neuen Disziplin, die er bald als Extraordinarius in Göttingen (seit 1891) und dann als Ordinarius im eignen Institut in Göttingen (seit 1895), später in Berlin (seit 1905), pflegen konnte, und der er auch nicht völlig untreu wurde, als er 1922 als Präsident der Physikalisch-technischen Reichsanstalt und 1924 als Professor der Experimentalphysik der Berliner Universität wieder zur Physik zurückgekehrt war.

So ist sein Lebenswerk in allererster Linie der physikalischen Chemie zugute gekommen. Ihr hat er gleich mit seinen ersten selbständigen Arbeiten einen gewaltigen Fortschritt gebracht, in denen er seine osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung entwickelte. Aus der Vorstellung heraus, daß ein Metall, das in eine Elektrolytlösung eintaucht, gewissermaßen ein Reservoir von Ionen darstellt, die in ihm unter einem bestimmten, jedem Metall eigenen „elektrolytischen Lösungsdruck" stehen und von diesem aus auf den osmotischen Druck expandieren, den sie in der Lösung haben, aus dieser einfachen und anschaulichen Vorstellung heraus ließ sich die bei dem Vorgang gewinnbare elektrische Arbeit berechnen und damit eine Theorie gewinnen, die die elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente in weitgehender Übereinstimmung mit der Erfahrung zu beschreiben erlaubte. Freilich hat sie, genau wie die klassische Dissoziationstheorie von ARRHENIUS, im Laufe der Zeit Modifikationen erfahren durch Berücksichtigung der zunächst vernachlässigten elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen, aber diese spätere Ausgestaltung setzt ihren Wert und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Elektrochemie ebensowenig herab wie die der ARRHENIUSschen Lehre.

Ein unmittelbares Nebenprodukt dieser Theorie war eine solche über die Potentialdifferenzen, die sich an der Grenze zweier Flüssigkeiten unter Umständen entwickeln; in nächstem Zusammenhang mit ihr stehen Arbeiten über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Ionen, über Diffusion und Wanderung der Ionen, über die „Restströme", die bei geringen Spannungen durch elektrolytische Zellen gehen, über die „Überspannungen", welche Wasserstoff und Sauerstoff an verschiedenem Elektrodenmaterial zeigen, über Diffusion von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff durch Elektroden von Platin und Palladium, über den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstanten und Dissoziationsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln und zahlreiche andere Einzelarbeiten, unter denen nur noch der Versuch einer Theorie der Nervenreizung durch Wechselströme genannt sein möge.

Aber nicht nur die Elektrochemie hat in der Leipziger und Göttinger Zeit weitgehende Förderung durch NERNST erfahren; im gleichen Maße hat er viele andere Gebiete der physikalischen Chemie befruchtet: Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere bei heterogenen Vorgängen, Gasgleichgewichte, besonders unter extremen Bedingungen (Stickoxyd, Wasserdampf, Kohlendioxyd), das Problem der flüssigen Kristalle, das Problem der Anwendbarkeit der Gesetze des Chemischen Gleichgewichts auf Toxine und Antitoxine, das in einer lebhaften Diskussion zwischen ARRHENIUS und EHRLICH erörtert worden war, und vieles andere mehr.

Die Frage der chemischen Gleichgewichte hat NERNST zu seiner zweiten wissenschaftlichen Großtat geführt, zur Entdeckung des „NERNSTschen Wärmesatzes", des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die klassische Thermodynamik hatte den Zusammenhang gelehrt, welcher zwischen der Wärmetönung einer Reaktion und der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur besteht; das Problem, aus der Wärmetönung die Lage des Gleichgewichts selbst, nicht nur ihre Veränderlichkeit, abzuleiten, war ungelöst geblieben, trotz aller Bemühungen darum. NERNST ging von der Erwägung aus, daß die freie Energie, welche die Lage des Gleichgewichts bestimmt, beim absoluten Nullpunkt mit der Gesamtenergie, der Wärmetönung, identisch ist. Er erkannte nun, daß für kondensierte Systeme diese beiden Größen in der Nähe des absoluten Nullpunktes von der Temperatur unabhängig werden,

und zeigte, wie von dieser Erkenntnis aus die Frage nach dem Absolutwert der freien Energie und nach der Lage des Gleichgewichts einer Lösung zugeführt werden konnte.

In die Gleichung, welche danach die Lage des Gleichgewichts angibt, gehen neben der Wärmetönung die spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer ein und im Falle einer Beteiligung von Gasen gewisse Konstanten, welche für die einzelnen Stoffe und nicht, oder richtiger erst in ihrer Kombination, für die Reaktion charakteristisch sind, die „chemischen Konstanten". Diese mußten für zahlreiche Gase bestimmt werden, ebenso die vielfach nicht hinreichend genau bekannten spezifischen Wärmen, selbst Wärmetönungen mußten kontrolliert und Gleichgewichte neu gemessen werden. Für die spezifischen Wärmen der festen Körper waren die Gebiete der tiefsten Temperaturen besonders wichtig, die nur unter Entwicklung einer neuen Versuchstechnik erschlossen werden konnten, für Gase waren die spezifischen Wärmen und Gleichgewichtslagen bis zu extrem hohen Temperaturen zu erforschen; und so ist das Ergebnis dieser Entdeckung des dritten Wärmesatzes und des Bedürfnisses seiner Prüfung eine ungeheuer gesteigerte experimentelle Tätigkeit auf all diesen Gebieten gewesen, die sich bei NERNST nun schon im Berliner Institut vollzog, daneben aber bei zahlreichen anderen Forschern in der ganzen Welt, auch in den Laboratorien der Technik, der dieser Wärmesatz ein vortreffliches Mittel in die Hand gab, um die technische Möglichkeit geplanter Reaktionen abzuschätzen.

Natürlich sind auch die theoretischen Grundlagen des Wärmesatzes weiter bearbeitet worden. Die Entwicklung der Quantentheorie hat manches in ihm verständlicher gemacht, aber trotz gewisser Einschränkungen seinen Kern unberührt gelassen. Aber daß das Gebäude, nachdem es einmal errichtet war, später ausgestaltet werden konnte, setzt das Verdienst seines Schöpfers ebensowenig herab wie die Tatsache, daß seine erste Tat, die Theorie der galvanischen Stromerzeugung im Laufe der Jahre Verfeinerungen erfahren hat.

In der Schaffung des Wärmesatzes ist eine ganz ungewöhnlich hochentwickelte und für ihn sehr charakteristische Fähigkeit von NERNST zur Geltung gekommen, das Gefühl für das Mögliche. VAN 'T HOFF hat einmal von dem „wundervollen Instinkt des Chemikers" gesprochen; diesen Instinkt braucht jeder Forscher, wenn er nicht unendlich viel Arbeit unnütz vertun will, und ihn hat NERNST stets in außerordentlich hohem Maße genützt. Beim Wärmesatz wohl am charakteristischsten in der „Näherungsgleichung", die für alle Stoffe stark schematisiert, sich wirklich stets brauchbar erwiesen hat, um mit einer für eine Näherung durchaus hinreichenden Genauigkeit die Lage von Gasgleichgewichten zu ermitteln — und die dabei in dem Glied, das die spezifischen Wärmen berücksichtigt, eine seinerzeit durch eine rohe Abschätzung entstandene Größe enthält, von der seit langem feststeht, daß sie mit den Tatsachen in Widerspruch steht. So kann diese Gleichung heute strengster wissenschaftlicher Kritik nicht standhalten — ihren Zweck erfüllt sie trotzdem vortrefflich.

Es ließen sich noch manche Beispiele geben für diesen Instinkt von NERNST; nur eins sei noch genannt. Für die Deutung der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff war es nötig, Zwischenstoffe anzunehmen, die, immer wieder neu sich bildend, aus einem einzelnen Primärakt, den das Licht bewirkt, eine lange Kette von Folgereaktionen entstehen lassen. Die Dissoziation der Chlormolekel, die Chloratome entstehen läßt, brauchte nach damaliger Ansicht so viel Energie, daß die des sichtbaren Lichts, das die Reaktion einleitet, nicht ausreichend war, um die Chlormolekel zu spalten. NERNST setzte sich über diese Tatsache hinweg, schlug als Primärakt diese Spaltung vor, aus der sich dann ein sehr einfacher Mechanismus des Gesamtvorgangs ergab — und heute wissen wir, daß jene Ansicht falsch war, daß tatsächlich die Energie des Lichts groß genug ist, und daß der von NERNST vorgeschlagene Mechanismus (mit einer unwesentlichen Modifikation) wirklich statthat.

Diese Fähigkeit, das Mögliche zu erkennen, hat NERNST auch zu zwei Erfindungen geführt, zur „Nernst-Lampe" und zum „Neobechstein-Flügel". Die erste benutzt die Fähigkeit eines Stäbchens von porzellanartiger Masse bei mäßig erhöhter Temperatur (die durch Vorheizung erzeugt wird) den Strom zu leiten, der es dann auf sehr hohe Temperatur und damit zum kräftigen Leuchten bringt. Die Herstellung der Stäbchen, das Vorheizen, die nachträgliche Ausschaltung der Vorheizung, dies und vieles andere waren Probleme, deren Lösung nur mit jenem Instinkt erreichbar war. Sie wurde erreicht, und wenn die Nernst-Lampe auch nach einer Lebensdauer von nur wenigen Jahren, durch die einfacheren Metallfadenlampen verdrängt, wieder vom Markt verschwand, so soll es ihr doch unvergessen bleiben, daß sie es war, die zum ersten Male mit Erfolg die Lichtausbeute der Kohlenfadenlampe wesentlich verbesserte und damit die Entwicklung der heutigen Glühlampenindustrie einleitete.

NERNSTS Flügel ersetzt den Resonanzboden durch eine Lautsprecheranlage. Die Energie der schwingenden Saite gibt nicht mehr auf dem Wege über den Resonanzboden direkt die Energie des Tones, sondern dient nur noch dazu, die Energie zu steuern, die aus fremder Stromquelle dem Lautsprecher zufließt. So kann sie um viele Größenordnungen kleiner sein als beim alten Instrument, und es ergeben sich aus dieser Tatsache und aus der Wandelbarkeit des Lautsprechers zahlreiche Vorteile. Das Instrument ist praktisch noch kaum eingeführt; die Neuheit gegenüber dem Gewohnten, mehr aber wohl noch die Ungunst der Zeit haben das verhindert.

Diese beiden Erfindungen gehören zwar durchaus zur Charakteristik von NERNSTS Wesen und von seinem Lebenswerk, aber gewiß nicht zu der seiner wissenschaftlichen Leistungen. Aber auch die sind

mit dem oben geschilderten keineswegs erschöpft; die gewaltige Arbeit, die in diesem steckt, war nur mit Hilfe zahlreicher Schüler zu bewältigen. Die haben sich stets in reicher Schaar um ihn versammelt, und es sind unter ihnen sehr viele, deren Name heute einen glänzenden Klang hat, sowohl in der Wissenschaft wie in der Industrie, in Deutschland so gut wie im Ausland. Ich möchte hier keine Namen nennen: die einzelnen gegeneinander abzuwägen, ist unmöglich.

Aber über die Zahl derer hinaus, die mit NERNST gearbeitet haben, ist die Zahl seiner Schüler Legion. Als ich als Doktorand bei VIKTOR MEYER in Heidelberg arbeitete und wir in unseren Versuchen auf Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit stießen, die dem Lehrer wie dem Schüler — wie der weitaus größten Zahl der damaligen Chemiker — gänzlich fremd waren, erschien aus NERNSTS Feder im ersten Band von DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie ein allgemeiner Teil, der uns in klarster Weise die nötige Erleuchtung brachte. Er kam dann im nächsten Jahr (1893) gesondert als Lehrbuch der theoretischen Chemie heraus und hat, später in immer erneuten Auflagen erscheinend, Generationen von Chemikern in die physikalische Chemie eingeführt.

Dies Buch gehört zur Entwicklungsgeschichte der physikalischen Chemie — nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen Welt, wo es im deutschen Text und in Übersetzungen weit verbreitet wurde — und es gehört zur Charakteristik von NERNSTS Lebenswerk. Daneben sei noch ein zweites viel verbreitetes erwähnt, das er mit SCHÖNFLIESS herausgegeben hat: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften.

Kleinere Werke, Vorträge und ähnliches, aufzuzählen, verbietet der Raum, dessen Beschränkung auch viele Originalarbeiten hat unterdrücken lassen.

Daß NERNST sich in weitgehendster Weise am Leben unserer wissenschaftlichen Gesellschaften beteiligt hat, daß er dem Vaterlande seine Tatkraft zur Verfügung stellte während des Krieges — der seiner Familie schwere Verluste brachte — daß seine Leistungen ihm von allen Seiten zahlreiche Ehrungen einbrachten, von Ehrenmitgliedschaften bis zum Orden Pour le mérite und zum Nobelpreis, das sei zur Vervollständigung nur in aller Kürze erwähnt.

Seinen siebzigsten Geburtstag verbringt der Jubilar im otium cum dignitate, nachdem er im Oktober vorigen Jahres von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden wurde. Wir wünschen ihm und den Seinen, daß er sich noch lange der geistigen und körperlichen Frische erfreuen möge, mit der er vom Amte Abschied nahm, und wir wünschen uns und unserer Wissenschaft, daß er uns auch aus der Ruhe des Landlebens noch manche geistige Anregung gewähren möge.

Über Heisenbergs Ungenauigkeitsbeziehungen und ihre erkenntnistheoretische Bedeutung.

Von M. v. LAUE, Berlin.

Vor zwei Jahren wies ich in dieser Zeitschrift[1] darauf hin, daß mir die Schlüsse von dem Formalismus der Quantenmechanik, insbesondere von den Ungenauigkeitsbeziehungen, auf ein Versagen des Kausalitätsprinzips deswegen nicht zwingend erscheinen, weil man bei ihnen Begriffsbildungen verwendet, die aus NEWTONS Mechanik stammen und gleich dieser ganzen Mechanik empirischen Ursprungs sind. Diese Gedankengänge widerlegen meines Erachtens nichts anderes als die Anwendbarkeit jener Begriffe auf die Vorgänge an den Atomen. In den Erörterungen darüber kommt jedoch ein damals von mir nicht besprochener Gedanke vor, der zunächst recht bestechend klingt; mit ihm möchte ich mich hier beschäftigen. Er lautet: „Man kann zu einem wirklich kausalen Verständnis der Atomvorgänge deswegen nicht vordringen, weil man zur Ausmessung solcher Vorgänge keine kleineren als atomare Gebilde benutzen kann; deren Rückwirkung auf das zu untersuchende Atom (oder Atomgebilde) stört aber dessen Zustand wesentlich. Konnte man in anderen Zweigen der Physik annehmen, daß der zur Ausmessung verwendete Probekörper hinreichend klein gewählt werden kann, um merkliche Rückwirkungen auszuschließen, so fällt diese Möglichkeit fort, sobald man eben Atome und ihre Zustände untersucht." Es macht keinen wesentlichen Unterschied, wenn man in diesem Gedankengang die kleinsten Körper durch das kleinste Wirkungsquantum h ersetzt.

Die Frage der Rückwirkung und ihre Bedeutung für die Erforschung der Atomzustände hervorgehoben zu haben, erscheint mir als ein großes Verdienst BOHRS und HEISENBERGS. Trotzdem glaube ich nicht, daß die angeführte Überlegung eine der Erkenntnis überhaupt unübersteigliche Grenze zeigt. Diesem Schluß liegt nämlich die stillschweigend gemachte Voraussetzung zugrunde: „Zur Eröffnung neuer Meßmöglichkeiten gehören *notwendig* neue experimentelle Hilfsmittel." Nur wer dies annimmt, kann weiter folgern: „Da wir jetzt bei den feinsten Hilfsmitteln, den Atomen selbst, angelangt sind, können wir niemals weiterkommen." Ist nun diese Voraussetzung richtig?

Fassen wir einmal die Entdeckung von H. HERTZ ins Auge, die doch gewiß zu neuen Erkenntnissen geführt hat. Womit experimentierte HERTZ? Mit einem Induktor nebst der zugehörigen Stromquelle, einigen Leitungsdrähten, Metallplatten und Kugeln, kurz, mit lauter Dingen, welche andere

[1] Naturwiss. **20**, 915 (1932).

schon tausendmal vor ihm benutzt hatten. Was beobachtete er? Elektrische Fünkchen, wie sie wahrlich schon längst bekannt waren. Also scheint dieser Fortschritt der Wissenschaft doch nicht aus neuen experimentellen Hilfsmitteln hervorgegangen zu sein, sondern aus einem genialen experimentellen *Gedankengang*.

Man könnte in der Geschichte der Physik wohl noch manches Beispiel dieser Art finden, aus neuerer Zeit etwa das Nernstsche Wärmetheorem. Aber reiner als in irgendeinem historischen Falle tritt, worauf es mir anzukommen scheint, vielleicht in einer Fabel hervor, die ich deshalb erzählen möchte. Bei aller Korrektheit im Physikalischen wird sie sonst von den Rechten der Fabel einigen Gebrauch machen. Also:

„Es war einmal ein junger Mann, der wollte sich dem Studium der Physik widmen, war aber durch Armut genötigt, sich sein Brot als Werkstudent zu verdienen. So ging er zu einer elektrotechnischen Firma, die ihn bei seiner im Physikalischen schlechten Schulbildung mehr aus Mitleid als aus anderen Gründen einstellte. Man setzte ihn jedoch an eine ganz einfache Aufgabe, nämlich die Prüfung galvanischer Elemente auf ihre elektromotorische Kraft mit Hilfe von Voltmetern der üblichen technischen Bauart. Er bekam eine Reihe solcher Meßinstrumente und den Auftrag, jedes galvanische Element mit mehreren dieser Voltmeter zu prüfen, weil er sich nur dann auf die Richtigkeit der Messung verlassen könne, wenn sie alle dieselbe Voltzahl zeigten. Das tat der junge Mann, und es ging zunächst auch alles ganz gut.

Eines Tages aber kam er an ein Element, bei dem alle seine Voltmeter verschiedene Spannung zeigten. An experimentellen Fehlern lag das nicht; keine Sorgfalt vermochte die Unstimmigkeit zu beheben. Da wurde unser junger Mann sehr nachdenklich und kam schließlich zu dem Ergebnis: Selbstverständlich hat das Anlegen eines Voltmeters eine Rückwirkung auf das Element zur Folge. Sonst war diese harmlos, hier ist sie offenbar so stark, daß sie den Zustand des Elements wesentlich stört; und so ist die Messung der unbeeinflußten elektromotorischen Kraft *mit meinen Mitteln* unmöglich.

Diese Überlegung trug er einem älteren Freunde vor; der erwiderte: ‚Mit der Rückwirkung hast du vollkommen recht; allein sie ist berechenbar, sobald man die inneren Widerstände der Voltmeter und des Elementes kennt.' Und dann hielt er ihm ein Privatissimum über das Ohmsche Gesetz.

Danach nun legte unser junger Mann einmal seine sämtlichen Voltmeter hintereinander in denselben Stromkreis, bestimmte aus ihren Ausschlägen unmittelbar — in willkürlicher Einheit — deren innere Widerstände. Wenn er jetzt an das galvanische Element, welches ihm Schwierigkeiten bereitet hatte, nacheinander zwei seiner Voltmeter legte, konnte er aus den beiden Ablesungen mittels elementarer Rechnung erstens den inneren Widerstand des Elementes bestimmen (in derselben Einheit) und zweitens die gesuchte, unbeeinflußte elektromotorische Kraft. Dazu benötigte er kein neues experimentelles Hilfsmittel; er besaß jetzt nicht einen Leitungsdraht mehr als zuvor, aber freilich — eine neue *Erkenntnis*."

Gleichen wir heutigen Physiker in unserem Verhältnis zur Atomtheorie vielleicht dem jungen Mann der Fabel in seinem *ersten* Stadium?

Es erscheint überhaupt bedenklich, aus dem jetzigen Stande des physikalischen Wissens allzu weitgehende, das Erkenntnistheoretische berührende Schlüsse zu ziehen. Ganz abgesehen von den grundsätzlichen Bedenken, das Prinzip der Erforschbarkeit der Natur deswegen aufzugeben, weil man es bisher nicht vollständig anzuwenden verstanden hat, müßte man dazu doch mindestens von einer Grundlage ausgehen, die in sich logisch gefestigt ist und keine inneren Widersprüche enthält. Das läßt sich von der heutigen Physik leider nicht behaupten. Auf einen tiefgehenden inneren Widerspruch in ihr darf ich hier vielleicht hinweisen[1].

Die althergebrachte Vorstellung von der Raumerfüllung der Materie verträgt sich nicht mit der Annahme kleinster Partikeln, und doch steht in der heutigen Physik beides nebeneinander. Erfüllt ein kleinstes Teilchen in dem gewöhnlichen Sinne einen Raum, mag dieser auch noch so winzig sein, so kann man ihn und damit jedes Korpuskel selbst unterteilen. Notwendig kommt man weiter vor die Frage: Was geschieht, wenn die Unterteile des Partikels sich gegeneinander verschieben? (Ob man sie zur Zeit für spruchreif hält oder lieber späteren Physikergenerationen zur Bearbeitung überläßt, gehört nicht hierher.) Und damit spricht man schon von kleineren als dem „kleinsten" Teilchen. Wenn wir trotzdem an die Existenz kleinster Teilchen glauben, so können wir dies meines Erachtens nur damit rechtfertigen, daß nach den experimentellen Ergebnissen über Elektronen- und Atombeugung sowie der wellenmechanischen Deutung der Spektren und anderem dieser Art die alte korpuskulare Vorstellung der Raumerfüllung unrichtig ist; denn sie läßt sich mit diesen Erfahrungen nicht vereinen. Und trotzdem ist, ein deutliches Zeichen des *unerkannten* Widerspruchs, in der Literatur immer noch von dem Radius des Elektrons im Sinne der Raumerfüllung die Rede[2].

Nichts wäre mir aber peinlicher als das Mißverständnis, diese Ausführungen wendeten sich gegen die heutige Quanten- und Atomtheorie. Es gibt, so scheint mir, ein ganz objektives Maß für den Fortschritt, den sie mit sich bringt; es liegt in ihrer so stark getadelten Unanschaulichkeit. Was man als anschaulich bezeichnet, ist zeitbedingt.

[1] S. auch M. v. Laue, Scientia (Milano) **54**, 402 (1933).

[2] Daß die Länge $\frac{e^2}{mc^2}$ sonst eine Bedeutung für das Elektron hat, ist natürlich durchaus möglich.

Eine Theorie, welche die hergebrachten Anschauungen von der Außenwelt abzuändern zwingt, erscheint den Zeitgenossen ihrer Entstehung immer und notwendigerweise als unanschaulich, meist sogar ihren Vätern. So war es schon bei KOPERNIKUS, bei FARADAY-MAXWELL. Diese Zeilen möchten nur verhüten, daß die Physiker aus dem glänzenden mathematischen Formalismus der Atomtheorie, und weil diese zur Zeit bewußt auf Beantwortung gewisser Fragen verzichtet, zu einem *grundsätzlichen* „Ignorabimus" kommen. Wir geben dabei durchaus zu, daß jene Fragen, mindestens zum Teil, tatsächlich unbeantwortbar, d. h. physikalisch nicht sinnvoll, sein mögen. Nur gegen den Schluß wenden wir uns, daß auch veränderte Fragestellung *nie* zu vollem, kausalem Verständnis der physikalischen Vorgänge führen kann. ***Die Ungenauigkeitsbeziehungen setzen — das ist meine Auffassung — jeder korpuskularen Mechanik eine Grenze, nicht aber jeder physikalischen Erkenntnis.***

Wann eigentlich soll die Kausalität als „empirisch bewiesen" gelten? Etwa, wenn das letzte naturwissenschaftliche Problem restlos gelöst ist? Der Zustand dürfte nie eintreten. Es gab freilich eine Zeit — sie liegt einige Jahrzehnte zurück —, da man sich ihm, wenigstens in der Physik, schon ziemlich nahe glaubte; damals, als man die Beantwortung aller noch offenen physikalischen Fragen als leicht und deshalb die Physik als im wesentlichen abgeschlossen ansah. Von diesem naiven Optimismus hat uns die Weiterentwicklung der Physik geheilt. Dafür verfällt man jetzt in den nicht minder unkritischen Pessimismus: Die Aufgabe der Physik ist überhaupt unlösbar. Mir erscheint er trotz aller dafür angeführten physikalischen Scheingründe nur als die physikalische Auswirkung jenes allgemeinen, tiefen Kulturpessimismus, der eine Grundstimmung unserer Zeit bildet. Mit ihm sich zu befassen, ist aber nicht mehr Amt des Naturforschers; seine Wissenschaft steht *über* allen menschlichen Stimmungen.

Sauerstoffübertragende Fermente[1].

Von OTTO WARBURG, Berlin-Dahlem.

Da die sauerstoffübertragenden Fermente Pigmente sind, die charakteristische Absorptionsbanden haben, so kann man den Vorgang der Sauerstoffübertragung in lebenden Zellen mit optischen Methoden untersuchen. Im wesentlichen diesem Umstand verdankt man die Fortschritte auf einem Gebiet, das fermentchemisch und physiologisch interessant ist.

Sauerstoffübertragung in aeroben Zellen.

In der Atmung der aeroben Zellen wird der Sauerstoff durch eine Kette von 4 hintereinandergeschalteten Eisenverbindungen übertragen:

O_2 → Ferro → Ferri → Ferro → Ferri → Ferro → Ferri → Ferro → Ferri . . . Substrat.

Alle 4 Eisenverbindungen sind Häminverbindungen. Die erste Eisenverbindung ist das sauerstoffübertragende Ferment, die 3 folgenden Eisenverbindungen sind die 3 Komponenten des KEILINschen Cytochroms.

Nur das erste Glied der Kette reagiert mit dem molekularen Sauerstoff, nur die erste Eisenverbindung ist autoxydabel. Wahrscheinlich über ein Sauerstoffadditionsprodukt von der Art des Oxyhämoglobins wird die Ferroform der ersten Eisenverbindung zur Ferriform oxydiert. Der Übergang Ferro → Ferri wiederholt sich dann noch 3mal, bis die Ferriform der letzten Eisenverbindung auf noch unbekannte Weise von dem Substrat reduziert wird.

Wie nur die erste Eisenverbindung autoxydabel ist, so reagiert in lebenden Zellen auch nur die erste Eisenverbindung mit den spezifischen Hemmungsgiften der Atmung, dem Kohlenoxyd und der Blausäure. Indem Kohlenoxyd die Ferroform, Blausäure die Ferriform der ersten Eisenverbindung blockiert, wird die erste Eisenverbindung katalytisch inaktiviert und damit der Umsatz in der ganzen Kette zum Stillstand gebracht.

In allen Zellen, die in Berührung mit Sauerstoff leben und wachsen, ist der Weg über die vier Eisenverbindungen der Hauptweg der Oxydation, nicht nur in obligat aeroben, sondern auch in fakultativ aeroben Zellen, wie Hefe. Ein gegen den gesamten Sauerstoffverbrauch zu vernachlässigender Bruchteil des Sauerstoffs reagiert auf einem Nebenweg, über einen rein organischen reversiblen Farbstoff. Beide Arten von Sauerstoffübertragung sollen hier besprochen werden, zuerst die Sauerstoffübertragung durch die vier Eisenverbindungen, dann die Sauerstoffübertragung durch den reversiblen Farbstoff.

Sauerstoffübertragendes Ferment.

Es wird als bekannt vorausgesetzt, wie das sauerstoffübertragende Ferment entdeckt und wie die chemische Natur seiner Wirkungsgruppe erkannt worden ist: durch Bestrahlung lebender, durch Kohlenoxyd vergifteter Zellen mit monochromatischem Licht gemessener Intensität. Aus der Zunahme der Atmung im Licht wurde das von dem Ferment absorbierte Licht berechnet und so das Absorptionsspektrum der Wirkungsgruppe des Ferments erhalten.

Wenn auch diese Methode die direkteste und sicherste ist, die man sich denken kann, so haben wir uns doch gefreut, als wir fanden, daß man das sauerstoffübertragende Ferment mit seinen photochemisch vorausbestimmten Eigenschaften in atmenden Zellen mit dem Spektroskop *sehen* kann.

[1] Nach einem in Utrecht am 12. Mai gehaltenen Vortrag.

Nach den photochemischen Messungen von KUBOWITZ und HAAS liegt die langwelligste Bande der Ferro-Kohlenoxydverbindung des Ferments der Essigbakterien um 592 mμ. Die Cytochrombanden der Essigbakterien liegen im Grün bei 550–560 mμ. Untersucht man nun eine sauerstofffreie sehr konzentrierte Suspension von Essigbakterien — unter Anwendung starker Beleuchtungsvorrichtungen — mit dem Spektroskop, so sieht man neben den dunkeln Cytochrombanden im Grün eine schwache verwaschene Bande im Gelb. Diese Bande wird — im Gegensatz zu den Cytochrombanden — durch Kohlenoxyd verschoben und liegt dann bei 593 mμ, also fast genau da, wo sie nach den photochemischen Messungen von KUBOWITZ und HAAS liegen muß.

Auch im übrigen verhält sich die Substanz, von der die Bande im Gelb herrührt, wie das sauerstoffübertragende Ferment. Insbesondere hemmt Kohlenoxyd die Oxydation und Blausäure die Reduktion der Substanz.

Auch in Bäckerhefe — in der die langwelligste Fermentbande nach den photochemischen Messungen von KUBOWITZ und HAAS gleichfalls im Gelb liegt — haben wir mit dem Spektroskop eine Bande im Gelb gefunden. Sie ist nicht zu verwechseln mit einer von FINK in sauerstofffreier Bierhefe beobachteten schwachen Beschattung im Gelb, deren Deutung noch unsicher ist. Die neuentdeckte Bande im Gelb in Bäckerhefe tritt nur auf, wenn die Zellen mit Sauerstoff gesättigt sind, und ist wohl deshalb bisher übersehen worden. Sättigt man Hefezellen mit Sauerstoff, so erscheint die Bande im Gelb, während die 3 KEINLINschen Cytochrombanden verschwinden. Wartet man dann, bis der Sauerstoff der Zellsuspension verbraucht ist, so verschwindet die Bande im Gelb in dem Augenblick, in dem die Cytochrombanden erscheinen.

Die Substanz, von der die Bande im Gelb der Bäckerhefe herrührt, halten wir für das Sauerstoffadditionsprodukt der Ferroverbindung des sauerstoffübertragenden Ferments, also für eine Verbindung vom Typus des Oxyhämoglobins. Die Bande kann von keiner freien Ferroverbindung herrühren, da sie nur in Sauerstoff auftritt. Sie kann von keiner Ferriverbindung herrühren, da eine solche im Rot liegen müßte. Wir ordnen die Bande dem Ferment zu, nicht nur wegen ihrer Lage im Gelb, sondern auch, weil sie sich gegen die spezifischen Hemmungsmittel der Atmung wie eine Bande des Ferments verhält. Während, wie schon gesagt, die Bande im Gelb verschwindet, wenn der Sauerstoff der Lösungen verbraucht ist und die Cytochrombanden erscheinen, so bleibt bei Gegenwart von Blausäure die Bande im Gelb auch anaerob bestehen. Dann sieht man also die Bande im Gelb neben den Cytochrombanden.

Aus dem verschiedenen Verhalten von Essigbakterien und von Hefe ist zu schließen, daß das Primärprodukt der Sauerstoffatmung, das Anlagerungsprodukt von Sauerstoff an das Ferroatom des Ferments, in verschiedenen Zellen verschieden stabil ist. In Hefe ist es relativ beständig, in Essigbakterien reagiert es schnell weiter unter Bildung von Ferrieisen.

Ein drittes Objekt, in dem man das sauerstoffübertragende Ferment mit dem Spektroskop sehen kann, ist nach Versuchen von NEGELEIN und GERISCHER Azotobakter. Hier sind die Erscheinungen besonders schön und einfach, entsprechen sie doch vollkommen den Reagensglasversuchen mit Häminen. Man sieht die Ferroform des Ferments unter anaeroben Bedingungen und die Ferriform des Ferments unter aeroben Bedingungen. Man sieht, wie die Ferroform des Ferments mit Kohlenoxyd reagiert und wie die Ferriform des Ferments mit Blausäure reagiert.

Interessant ist die Lage der Fermentbanden des Azotobakter. Während die langwelligste Ferro-Fermentbande im allgemeinen im Gelb liegt, liegt sie in Azotobakter im Rot. Ferrobanden im Rot sind bisher nur gefunden worden bei den Chlorophyllhäminen, die entstehen, wenn man das Magnesium des Chlorophylls durch Eisen ersetzt, am besten nach Abspaltung des Phytols.

Banden, die im Rot liegen, sind in gewissen Bakterien zuerst von dem Japaner TAMIJA gesehen worden, der sie für Methämoglobinbanden gehalten hat. Auch KEILIN hat sich vor kurzem mit diesen Banden beschäftigt, aber ihre Reaktion mit Kohlenoxyd und Blausäure nicht gesehen.

Cytochrom.

Nach der Eisenverbindung 1 betrachten wir die Eisenverbindungen 2 bis 4 unseres Schemas, die 3 Komponenten des KEILINschen Cytochroms. Ihre Reihenfolge in dem Schema ist willkürlich. Wie die Eisenverbindung 1, so sind auch die Eisenverbindungen 2 bis 4 Häminverbindungen, deren Eisenatom beim Wechsel zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen zwischen Ferri- und Ferroform wechselt. Die Konzentration des Cytochroms in Zellen ist viel größer als die Konzentration des sauerstoffübertragenden Ferments, so daß man bei der spektroskopischen Untersuchung das Cytrochrom im allgemeinen bei Schichtdicken sieht, bei denen von dem sauerstoffübertragenden Ferment noch nichts zu bemerken ist. Deshalb ist das Cytochrom früher als das sauerstoffübertragende Ferment mit dem Spektroskop gesehen worden.

Cytochrom reagiert in der lebenden Zelle weder mit Kohlenoxyd noch mit Blausäure, wovon man sich durch spektroskopische Beobachtung seiner Banden überzeugen kann. Noch merkwürdiger ist die Indifferenz des Cytochroms gegen molekularen Sauerstoff. Ferrocytochrom lagert weder Sauerstoff an, wie Hämoglobin, noch wird es von molekularem Sauerstoff zur Ferriverbindung oxydiert. Durch seine Indifferenz gegen Sauerstoff, Kohlenoxyd und Blausäure unterscheidet sich Cytochrom nicht nur von dem sauerstoffübertragenden Ferment, sondern von fast allen Häminverbindungen, die bekannt sind.

Um Ferrocytochrom zu Ferricytochrom zu oxydieren, braucht man, wie KEILIN 1925 gefunden hat, Oxydationsmittel, die stärker sind als molekularer Sauerstoff, z. B. Wasserstoffperoxyd oder Ferricyankalium. Ein Oxydationsmittel, das stärker ist als molekularer Sauerstoff, ist nun auch das Ferrieisen des sauerstoffübertragenden Ferments. Blockiert man das sauerstoffübertragende Ferment durch Kohlenoxyd oder Blausäure, so kann das Cytochrom in lebenden Zellen nicht mehr oxydiert werden. Man sieht dann auch in Sauerstoff die Ferrobanden des Cytochroms. Gibt man das sauerstoffübertragende Ferment wieder frei, indem man die blockierenden Substanzen aus den Zellsuspensionen austreibt, so sieht man, wie die Ferrobanden des Cytochroms verschwinden, das heißt: in atmenden Zellen wird das Cytochrom durch das sauerstoffübertragende Ferment oxydiert. Dieses bemerkenswerte Ergebnis ist ein Ergebnis der Arbeiten KEILINS über das Cytochrom und unserer Arbeiten über das sauerstoffübertragende Ferment.

Wenn nun in atmenden Zellen Cytochrom von dem Substrat reduziert und von dem sauerstoffübertragenden Ferment reoxydiert wird, so ist damit jedenfalls *ein* Weg gefunden, auf dem das sauerstoffübertragende Ferment mit dem Substrat reagiert: nämlich über das Cytochrom. Wir haben untersucht, ob dies ein Nebenweg oder der Hauptweg der Atmung ist.

Ist A der gesamte in der Atmung pro Minute verbrauchte Sauerstoff, so muß, wenn der Weg über das Cytochrom der Hauptweg der Atmung ist, in atmenden Zellen die Gleichung gelten:

$$A = k \cdot c \cdot \tfrac{1}{4},$$

wo c die Konzentration einer Cytochromkomponente ist, k die Geschwindigkeitskonstante ihrer Reduktion und der Faktor $\frac{1}{4}$ daher rührt, daß der Übergang Ferri-Ferro dem Verbrauch von $^1/_4$ Molekül Sauerstoff äquivalent ist. In unserem Ansatz sind also Sauerstoffverbrauch und Cytochromumsatz gleichgesetzt; zwei Größen, die unabhängig voneinander bestimmt werden können.

A, der gesamte pro Minute verbrauchte Sauerstoff, wurde für eine Hefesuspension in der üblichen Weise manometrisch bestimmt. Für die gleiche Hefesuspension wurden c und k von ERWIN HAAS folgendermaßen bestimmt:

Ein Trog, der mit einer dichten Suspension von Hefezellen gefüllt ist, wird mit Licht der Wellenlänge 550 mμ bestrahlt, das ist ein Spektralbezirk, der in der Ferrobande einer Cytochromkomponente liegt. Auf der Hinterseite des Trogs befindet sich eine lichtelektrische Zelle, deren Photostrom über ein Verstärkersystem[1] an einem Galvanometer abgelesen wird. Sättigt man die Zellsuspension abwechselnd mit Sauerstoff und mit Stickstoff, so tritt die Ferrobande 550 mμ abwechselnd auf und verschwindet wieder. Die Zellsuspension wird also für die Wellenlänge 550 mμ abwechselnd durchlässiger und undurchlässiger, und aus der Differenz der Lichtausschläge hinter dem Trog kann man, da der Absorptionskoeffizient des Cytochroms aus Versuchen mit Lösungen bekannt ist, die Konzentration des Cytochroms in den Zellen berechnen. Es ergab sich, daß 1 mg Bäckerhefe etwa $^1/_{1000}$ cmm Cytochromeisen enthält, wobei wir zur Vereinfachung das Eisen in Kubikmillimeter ausdrücken und 1 Milligrammatom Eisen gleich 22400 cmm setzen. Bedenkt man, daß bei 20° 1 mg Bäckerhefe pro Minute rund 1 cmm Sauerstoff veratmet, so erkennt man, daß das Cytochromeisen pro Minute etwa 4000mal reagieren muß, wenn der Weg der Atmung über das Cytochrom geht. Die Bestimmung von k, des pro Minute reagierenden Bruchteils des Cytochroms, machte deshalb Schwierigkeiten.

Man hat k, wenn es gelingt, zu zwei verschiedenen Zeiten t_0 und t die Konzentration des Ferricytochroms c_0 und c zu bestimmen.

$$k = \frac{1}{t - t_0} \cdot \ln \frac{c_0}{c},$$

wobei aber die Reoxydation des Cytochroms durch das sauerstoffübertragende Ferment ausgeschlossen werden muß. Wegen der in Betracht kommenden kurzen Zeiten war es nicht möglich, dies durch Entfernen des Sauerstoffs, etwa durch Stickstoffdurchleitung, zu bewirken. Hinreichend schnell jedoch konnte die Reoxydation des Cytochroms ausgeschaltet werden durch Blausäure. Gibt man zu einer stark mit Sauerstoff durchströmten Zellsuspension einen Tropfen Blausäure, so ist im Laufe von etwa einer Sekunde das sauerstoffübertragende Ferment blockiert, und die Cytochrombanden beginnen zu erscheinen. Lichtelektrisch wird dann der Schwärzungsgrad des Cytochroms zu verschiedenen Zeiten t_0 und t gemessen, wobei man, um die Schwärzungszeit zu verlängern, bei 0° und mit kleinen Konzentrationen an Substrat arbeitet. Aus den Schwärzungsgraden zu den Zeiten t_0 und t ergibt sich die Konzentration des Ferri-Cytochroms zu den Zeiten t_0 und t und damit die Geschwindigkeitskonstante k der Cytochromreduktion. Die gefundenen Werte waren:

$A = 0{,}32$ cmm O_2 pro Minute, pro Kubikzentimeter Hefezellen, bei 0°,

$c = 0{,}32$ cmm Cytochromeisen der KEILINschen Komponente C, pro Kubikzentimeter Hefezellen,

$$k = 4 \left(\frac{1}{\text{Minute}}\right) \text{ bei } 0°.$$

Setzen wir diese Werte in unsere Gleichung ein, so erhalten wir

$$A = k \cdot c \cdot {}^1/_4,$$
$$0{,}32 = 4 \cdot 0{,}32 \cdot {}^1/_4 = 0{,}32,$$

d. h.: der manometrisch gemessene Sauerstoffverbrauch und der optisch gemessene Cytochromumsatz stimmen überein. Die gesamte Atmung geht also über das Cytochrom. Unser Schema der Atmung aerober Zellen ist damit bewiesen.

[1] Eine Methode zur Messung sehr kleiner Lichtintensitäten mit Photozelle und Verstärker wird von M. v. ARDENNE und E. HAAS ausführlich beschrieben werden.

Ein davon abweichendes Schema wäre

$$O_2 \rightarrow \text{Ferro} \rightarrow \text{Ferro}\,O_2 \rightarrow \begin{matrix}\nearrow \text{Ferro} \\ \rightarrow \text{Ferro}, \\ \searrow \text{Ferro}\end{matrix}$$

in dem also die 3 Cytochromkomponenten nicht hintereinander, sondern nebeneinander geschaltet wären. An dieses Schema war zu denken wegen der Zahl 4, die hier 2mal vorkommt. Einerseits ist 1 Molekül Sauerstoff nötig, um 4 Ferroatome zu Ferriatomen zu oxydieren, andererseits ist die Zahl der Eisenverbindungen in atmenden Zellen im allgemeinen 4, nämlich sauerstoffübertragendes Ferment + 3 Cytochromkomponenten. Dann wäre jedoch der Faktor $^1/_4$ aus unserer Gleichung zu streichen, was nach dem Ergebnis der Messungen nicht erlaubt ist.

Am Schluß dessen, was ich über die Sauerstoffübertragung in aeroben Zellen zu sagen habe, möchte ich die Frage berühren, warum sich die Natur bei der Übertragung des Sauerstoffs nicht mit *einer* Eisenverbindung begnügt, sondern mehrere Eisenverbindungen hintereinanderschaltet.

Die Atmung der lebendigen Substanz ist in weiten Grenzen unabhängig sowohl von der Konzentration des Sauerstoffs als auch von der Konzentration des Substrats. Die Unabhängigkeit von der Sauerstoffseite her wird bewirkt, indem die *Oxydation* der Eisenverbindung 1 schnell verläuft gegen ihre Reduktion, so daß also in atmenden Zellen fast das gesamte Eisen der Eisenverbindung 1 in der Ferriform vorliegt. Würde nun das Ferrieisen 1 direkt mit dem Substrat reagieren, so wäre die Atmung zwar unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs, aber nicht unabhängig von der Konzentration des Substrats. Ist dagegen zwischen Eisenverbindung 1 und Substrat eine zweite Eisenverbindung eingeschaltet, so wird es möglich, die Atmung auch von der Substratseite her zu regulieren. Denn dann ist die Höchstgeschwindigkeit der Atmung, die nie überschritten werden kann, erreicht, wenn das gesamte Eisen 1 in der Ferriform und das gesamte Eisen 2 in der Ferroform vorliegt.

In der Tat sieht man, daß in atmenden Zellen bei großen Konzentrationen an Substrat diese Steuerung der Atmung einsetzt. Nicht nur anaerob, sondern auch in Sauerstoff sieht man in solchen Zellen die Ferrobanden des Cytochroms.

Ich glaube nicht, daß damit unsere Frage erschöpfend beantwortet ist, vielmehr liegt es nahe, anzunehmen, daß die Aufteilung der Energie der Atmung in kleinere Teile günstig ist für das, was die Natur mit der Atmung bezweckt: die Verwandlung chemischer Energie in Arbeit.

Gelbes Ferment.

Daß es in Zellen Sauerstoffüberträger gibt, die keine Häminverbindungen sind, wurde zuerst durch Erscheinungen wahrscheinlich, die man in Extrakten von Zellen beobachtete. So hat Preßsaft von Bierhefe eine, wenn auch im Vergleich zur Atmung der intakten Zellen kleine Atmung, die nicht durch Kohlenoxyd und Blausäure gehemmt wird. Dies, wie hervorgehoben sei, *obwohl* die Atmung der intakten Hefezelle eine Häminatmung ist und praktisch vollständig durch Kohlenoxyd und Blausäure gehemmt wird.

Am reinsten findet man Atmung ohne Hämin und, wie ich gleich hinzufügen will, Atmung ohne Eisen, in gewissen anaerob gezüchteten Bakterien, z. B. in anaerob gezüchteten Milchsäurebakterien. Was diese Atmung physiologisch bedeutet, wollen wir zunächst außer acht lassen. Chemisch ist sie vergleichbar der Atmung der aeroben Zellen, verbrennt doch in ihr Glukose vollständig unter Entwicklung der berechneten Menge Kohlensäure.

Daß die Atmung der anaeroben Milchsäurebakterien durch Blausäure nicht gehemmt wird, fanden O. MEYERHOF und FINKLE; daß sie auch durch Kohlenoxyd nicht gehemmt wird, fanden A. BERTHO und W. GLÜCK. BERTHO und GLÜCK fanden ferner, daß hier, anders als in der Atmung der aeroben Zellen, pro Mol verschwundenen Sauerstoffs 1 Mol Wasserstoffperoxyd entsteht. Daß die Bakterien kein Hämin enthalten, kann man zeigen, wenn man dichte Suspensionen im durchfallenden Licht betrachtet. Das durchfallende Licht ist fast weiß, während Licht, das eine gleich dichte Hefesuspension durchsetzt hat, rot ist.

Bei der näheren Untersuchung derartiger, nicht durch Eisen bewirkten Sauerstoffübertragungen wurde mit WALTER CHRISTIAN ein Ferment entdeckt, dessen Lösungen gelb sind. Bei der spektroskopischen Untersuchung sieht man 2 Absorptionsbanden, eine im Blau bei 465 mμ und eine im Blaugrün bei 495 mμ.

Das gelbe Ferment besteht aus einem kolloiden Träger und der damit verbundenen Wirkungsgruppe, einem gelben Farbstoff. Überträgt das Ferment Sauerstoff, so wird der gelbe Farbstoff unter Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff zum Leukofarbstoff reduziert, durch molekularen Sauerstoff zum Farbstoff reoxydiert, wobei pro Molekül verschwundenen Sauerstoffs 1 Molekül Wasserstoffperoxyd erscheint.

HUGO THEORELL hat vor kurzem festgestellt, daß der kolloide Träger des Ferments ein Eiweißkörper ist, der etwa 16% Stickstoff enthält. Unter der Voraussetzung, daß 1 Molekül Ferment 1 Molekül gelben Farbstoff enthält, berechnete THEORELL das Molekulargewicht des Ferments zu etwa 80000.

Behandelt man das Ferment mit warmem wässerigem Methanol, so wird die Wirkungsgruppe von dem Eiweißkörper abgespalten und geht mit grüner Fluorescenz in Lösung. Im Vergleich zu dem Ferment hat die freie Wirkungsgruppe keinen katalytischen Wert.

Den extrahierten Farbstoff, der aus Wasser in kein organisches Lösungsmittel geht, kann man, ohne daß sich sein Spektrum (im sichtbaren) ändert, in ein chloroformlösliches Derivat umwandeln, indem man seine alkalische Lösung mit einer Metallfadenlampe belichtet. Nach der Be-

lichtung säuert man an, extrahiert mit Chloroform und erhält so das „Photoderivat", das leicht aus Chloroform oder aus Wasser kristallisiert.

Das Photoderivat hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4O_2$. Erwärmt man das Photoderivat mit verdünntem Alkali, so wird 1 Molekül Harnstoff abgespalten, daneben entsteht eine neue, gut kristallisierende Substanz,. die in einem Ring 2 Atome Stickstoff enthält.

R. KUHN und TH. WAGNER-JAUREGG, die sich nach der Entdeckung des gelben Farbstoffs an seiner Untersuchung beteiligten, haben ihn aus Milch isoliert und nicht nur das Photoderivat, sondern auch den unbelichteten natürlichen Farbstoff kristallinisch erhalten. Nach ihnen ist die Zusammensetzung des natürlichen Farbstoffes $C_{17}H_{20}N_4O_6$; es würde also bei der Lichtreaktion ein Rest $C_4H_8O_4$ abgespalten. KUHN und WAGNER-JAUREGG haben ferner die interessante Tatsache gefunden, daß der gelbe Farbstoff — also die Wirkungsgruppe eines Ferments — ein Vitamin ist, und zwar Vitamin B_2.

KUHN und WAGNER-JAUREGG, sowie ELLINGER und KOSCHARA sind der Ansicht, daß in der Natur nicht nur *ein* gelber Farbstoff, sondern viele gelbe Farbstoffe vorkommen, deren Spektrum das Spektrum der Wirkungsgruppe des gelben Ferments ist. KUHN nennt diese Farbstoffe Flavine, ELLINGER nennt sie Lyochrome. Doch scheint es, daß die Flavine und Lyochrome zusammenschrumpfen auf die Wirkungsgruppe des gelben Ferments, deren Photoderivat schon beschrieben war, als die Flavine und Lyochrome entdeckt wurden[1].

Wirkungen des gelben Ferments.

Das gelbe Ferment wirkt als Sauerstoffüberträger in den verschiedensten aus Zellen gewonnenen Flüssigkeiten, wobei der Farbstoff etwa 100mal pro Minute reduziert und reoxydiert wird, 1 Mol Farbstoff also pro Minute etwa 100 Mole Sauerstoff überträgt. Die vorhin erwähnte Atmung des Hefepreßsafts ist nichts anderes als eine Sauerstoffübertragung durch das gelbe Ferment.

Indessen möchte ich auf die Wirkungen des Ferments in Zellextrakten — weil Versuche mit Zellextrakten physiologisch unbefriedigend sind — nicht eingehen, sondern nur die Wirkungen des Ferments in atmenden lebenden Zellen beschreiben.

Anaerob gezüchtete Milchsäurebakterien enthalten pro Kilo 60—80 mg des gelben Farbstoffs (berechnet ohne kolloiden Träger). Man kann den Farbstoff in den Bakterien sehen, wenn man zwei Suspensionen, von denen die eine sauerstoff-*frei*, die andere mit Sauerstoff gesättigt ist, im durchfallenden Licht betrachtet. Das Licht, das durch die sauerstofffreie Lösung gegangen ist, sieht fast weiß aus, das Licht, das durch die sauerstoffgesättigte Suspension gegangen ist, sieht gelblich aus. Bestimmt man das Spektrum des Farbstoffs in der sauerstoffgesättigten gelben Suspension, so findet man das Spektrum des gelben Ferments, das also in lebenden Milchsäurebakterien reduziert und durch Sauerstoff reoxydiert wird, mit anderen Worten Sauerstoff überträgt. Ob es den gesamten in der Atmung verschwindenden Sauerstoff überträgt oder nur einen Teil davon, ist eine Frage, die nur durch quantitative Versuche beantwortet werden kann.

Ist wieder A der gesamte in der Volumen- und Zeiteinheit veratmete Sauerstoff, c die Konzentration des gelben Farbstoffs und k die Geschwindigkeitskonstante der Farbstoffreduktion, so muß

$$A = k \cdot c,$$

also die Atmung gleich dem Farbstoffumsatz sein, wenn die ganze Atmung der Bakterien über das gelbe Ferment geht. Wie man sieht, fehlt hier der Faktor $^1/_4$, mit dem wir bei den Versuchen über das Cytochrom den Farbstoffumsatz $k \cdot c$ multiplizieren mußten. Während 1 Mol Ferro-Cytochrom $^1/_4$ Mol Sauerstoff beim Übergang in die Ferriform verbraucht, erfordert der Übergang Leukoferment → gelbes Ferment ein *ganzes* Molekül Sauerstoff nach der Gleichung:

$$O_2 + \frac{H}{H} > F = H_2O_2 + F\,.$$

Der Farbstoffumsatz c und k ist in atmenden Milchsäurebakterien von ERWIN HAAS in ähnlicher Weise bestimmt worden wie der Cytochromumsatz in Hefe, durch lichtelektrische Messung der Lichtdurchlässigkeit atmender Milchsäurebakterien. Als Wellenlänge wurde dabei 460 mμ gewählt, weil das gelbe Ferment bei dieser Wellenlänge stark absorbiert. Wird das Ferment in den atmenden Zellen reduziert, so werden sie, da das Leukoferment bei 460 mμ nicht absorbiert, für die Wellenlänge 460 mμ durchlässiger.

Bei den Messungen der Geschwindigkeitskonstante k war auch hier zunächst die Schwierigkeit, in einem bestimmten Augenblick den oxydierten Zustand des Ferments zu haben, die Reoxydation des gelben Ferments von diesem Augenblick an aber auszuschließen. Die Methode, mit der dies erreicht wurde, war folgende: Zu einer sauerstofffreien Bakteriensuspension, in der das gelbe Ferment in der Leukoform vorliegt, wird eine dem Ferment äquivalente Menge Methylenblau in sauerstofffreier Lösung gegeben. Dann oxydiert das Methylenblau das Leukoferment sofort und vollständig zu dem gelben Ferment nach der Gleichung:

Methylenblau + Leukoferment = Leukomethylenblau + gelbes Ferment.

Die vorher weiße Zellsuspension wird also bei Zugabe des Methylenblaus gelb, und dann in dem Maß, als das gelbe Ferment reduziert wird, wieder weiß. Die Geschwindigkeit, mit der diese Farbänderung erfolgt, wird lichtelektrisch gemessen,

[1] Die Darstellung des kristallinischen Photoderivates ist beschrieben in Naturwiss. **1932**, Nr 51. Die ersten vorläufigen Mitteilungen über die Entdeckung der „Lyochrome" und „Flavine" sandten ELLINGER und KOSCHARA, sowie KUHN und WAGNER-JAUREGG am 14. Januar 1933 an die Berichte der chemischen Gesellschaft.

aus ihr wird die Geschwindigkeitskonstante k der Fermentreduktion berechnet.

ERWIN HAAS fand bei solchen Versuchen:

A bei + 1°: 1,0 cmm O_2 pro Minute, pro Kubikzentimeter Zellen,

k bei + 1°: 0,9 $\left[\frac{1}{\text{Minuten}}\right]$,

c: 1,35 cmm Farbstoff, pro Kubikzentimeter Zellen.

Setzen wir diese Werte in unsere Gleichung ein, so ist

$$A = k \cdot c$$
$$1{,}0 = 0{,}9 \quad 1{,}35 = 1{,}2,$$

d. h.: innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen ist der manometrisch gemessene gesamte Sauerstoffverbrauch A gleich dem optisch gemessenen Farbstoffumsatz, oder: der gesamte in der Atmung der Milchsäurebakterien verbrauchte Sauerstoff wird von dem gelben Ferment übertragen. An Stelle des Schemas der Atmung aerober Zellen tritt also hier das Schema:

$O_2 \rightarrow$ Leukoferment $\rightarrow$ gelbes Ferment . . Substrat.

Sauerstofflose Atmung.

Die Tatsache, daß Methylenblau das Leukoferment schnell und vollständig zum gelben Ferment oxydiert, ist von Bedeutung für das viel diskutierte Problem der sauerstofflosen Atmung. An sich ist ja nicht verwunderlich, daß man, wenn man in atmenden Zellen durch Sauerstoffentziehung die Bildung des Ferrieisens verhindert, durch Zusatz eines anderen Oxydationsmittels, des Methylenblaus, Oxydationen bewirken kann. Merkwürdig ist aber, daß — wie WIELAND gezeigt hat — Fälle existieren, in denen die Sauerstoffatmung und die sauerstofflose Methylenblauatmung ungefähr gleich groß sind, in denen also anaerob in der Zeiteinheit ungefähr ebensoviel Methylenblau reduziert, als aerob Sauerstoff verbraucht wird.

Die Übereinstimmung zwischen Sauerstoffatmung und sauerstoffloser Methylenblauatmung ist besonders gut gerade für die anaerob gezüchteten Milchsäurebakterien. Ist die Sauerstoffatmung dieser Bakterien, wie es bei den gewöhnlichen Versuchsbedingungen der Fall ist, unabhängig vom Druck des Sauerstoffs, so ist geschwindigkeitsbestimmend *nicht* die Oxydation des Leukoferments, sondern die *Reduktion* des gelben Ferments. Ersetzt man den Sauerstoff durch Methylenblau, so oxydiert an Stelle des Sauerstoffs das Methylenblau das Leukoferment zum gelben Ferment. Auch dann ist geschwindigkeitsbestimmend nicht die Oxydation des Leukoferments, sondern wieder die Reduktion des gelben Ferments. In beiden Fällen also, in Sauerstoff und sauerstofflos in Methylenblau, ist geschwindigkeitsbestimmend *derselbe chemische Vorgang*, die Reduktion des gelben Ferments durch das Substrat. In Sauerstoff und sauerstofflos in Methylenblau hat man zwar — was die Bilanz anbetrifft — zwei verschiedene Oxydationsmittel. Das mit dem Substrat reagierende Oxydationsmittel jedoch ist in beiden Fällen dasselbe, nämlich das gelbe Ferment.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in den aeroben Zellen, die zwar auch gelbes Ferment enthalten, deren Atmung aber wesentlich über das Eisensystem geht. Hier ist von einer Übereinstimmung zwischen Sauerstoffatmung und sauerstoffloser Atmung keine Rede. In Essigbakterien beträgt die maximale, durch Methylenblau zu bewirkende sauerstofflose Atmung nach Versuchen von ALBERT REID nur 3 % von der Sauerstoffatmung.

Gelbes Ferment in aeroben Zellen.

Es ist merkwürdig, daß das gelbe Ferment auch in aeroben Zellen vorkommt — und zwar in allen bisher untersuchten —, die doch ihren Sauerstoff mit Hämineisen übertragen. Wir haben daran gedacht, ob vielleicht das gelbe Ferment in den aeroben Zellen in die Kette der Eisenverbindungen eingebaut ist, etwa so, daß das letzte Ferriatom der Kette nicht von dem Substrat, sondern von der Leukoform des gelben Ferments reduziert wird. Dann müßte in blausäurevergifteten aeroben Zellen die Oxydation des gelben Ferments gehemmt sein, was nach lichtelektrischen Versuchen mit Hefe nicht der Fall ist. Schaltet man in Bäckerhefe das Eisensystem durch Blausäure aus, so daß man für die Wellenlängen der Cytochrombanden aerob und anaerob keinen Unterschied in der Lichtdurchlässigkeit findet, so bleiben für die Wellenlängen der Banden des gelben Ferments Ausschläge in bezug auf die Lichtdurchlässigkeit beim Wechsel zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen übrig. Es geht daraus hervor, daß das gelbe Ferment in aeroben Zellen mit dem Eisensystem nicht verbunden ist, sondern frei neben ihm liegt. Hier überträgt es — also auf einem Nebenweg — Sauerstoff, dessen Mengen jedoch klein sind gegen die Mengen, die auf dem Eisenwege reagieren. In Bäckerhefe reagiert über das gelbe Ferment etwa 0,5 %, in Essigbakterien etwa 0,1 % des veratmeten Sauerstoffs.

Wenn nun die Sauerstoffatmung durch das gelbe Ferment quantitativ bedeutungslos ist, wie in aeroben Zellen, oder unphysiologisch — wie in den anaerob lebenden Zellen —, so kann die Sauerstoffübertragung nicht die physiologische Funktion des gelben Ferments sein. Vielleicht hat das gelbe Ferment mit der Gärung zu tun. Wir haben in gärenden Zellen besonders viel von dem gelben Ferment gefunden.

Problem der Atmung.

Zwischen dem letzten Eisenatom und dem Substrat sind in dem Schema der Atmung Punkte gezeichnet, die andeuten sollen, daß hier ein Gebiet liegt, das noch unerforscht ist. Weder Milchsäure noch Zucker noch Alkohol reduzieren in atmenden Zellen das Ferrieisen direkt, sondern damit diese Reduktion zustande kommt, sind außer dem Substrat noch Fermente und Kofermente nötig. Die chemische Natur dieser Katalysatoren zu bestimmen, ist heute das Problem der Atmung.

Salzgehalt und Wasserbewegung im Suezkanal.

Von GEORG WÜST, Berlin.

Der Suezkanal bietet in hydrographischer Hinsicht eine Reihe interessanter Erscheinungen, durch die er sich grundsätzlich von den Meeresstraßen unterscheidet. Morphologisch kann man den Kanal zwar als eine Verbindungsstraße zwischen Mittelmeer und Rotem Meer auffassen. Doch während in Meeresstraßen die ozeanographischen Verhältnisse im wesentlichen abhängen von der Temperatur- und Salzgehaltsschichtung der angrenzenden Meere und durch zwei entgegengesetzte Strömungen (Ober- und Unterstrom) gekennzeichnet sind, wird die Salzgehalts- und Dichteverteilung im Suezkanal derzeit in der Hauptsache bestimmt von dem hohen Salzgehalt des Großen Bittersees, der innerhalb des Kanals gelegen ist. Es besteht ein starkes Dichtegefälle vom Innern des Kanals zu seinen Enden, während sich sonst in Verbindungsstraßen ein allmählicher Dichteausgleich von dem einen zum anderen Meere vollzieht. Die Wasserbewegung im Kanal muß aus diesem, aber auch aus anderen Gründen prinzipiell von den Stromsystemen der Meeresstraßen verschieden sein.

Dieses Problem des Wasseraustausches hat in der Meeresbiologie besondere Beachtung gefunden, da es für die Frage, in welchem Umfange seit Eröffnung des Suezkanals (1869) indische Fauna in ihn und in das Mittelmeer, und umgekehrt mediterrane in den Indischen Ozean gelangt ist, bedeutungsvoll ist. Seine Bearbeitung war 1924, durch die „Cambridge Expedition to the Suez-Canal" in Angriff genommen worden, deren Ergebnisse 1926—1929 in den Trans. Zool. Soc. Lond. **22** veröffentlicht wurden. Auf Grund von Dichtemessungen (Dichte bei 20°) und Wasserstandsbeobachtungen der Suezkanal-Gesellschaft schließt in diesem Werke H. MUNRO FOX, daß während 10 Monaten des Jahres das salzige Wasser der Bitterseen im Kanal nach Norden verfrachtet wird, während nur im August und September unter dem Einfluß der vorherrschenden Nordwinde ein Transport in umgekehrter Richtung stattfindet. Im folgenden wird auf Grund des Beobachtungsmaterials der Kanal-Gesellschaft und anderer Messungen eine neue übersichtliche Darstellung der ozeanographischen Verhältnisse, besonders des Salzgehalts, in dem in der Ozeanographie üblichen Symbol (Salzgehalt in Promille statt Dichte bei 20°) geboten[1].

Die Länge des annähernd Nordsüd verlaufenden Kanals beträgt 162 km einschl. der Seen, die er durchquert, seine Tiefe 10—12 m und seine Breite an der Oberfläche 110—130 m, an der Sohle 36—45 m. Der Nordabschnitt des Kanals von Port Said bis km 50 wird im Westen begleitet von dem brackwasserhaltigen, sehr seichten Mensalesee (Tiefe 1—2 m) und einem Süßwasserkanal, der in Port Said durch eine Schleuse mit dem Suezkanal in Verbindung steht. Dem mittleren Abschnitt (km 50 bis km 95) gehört der Timsahsee an, der bei Ismaila geringe Frischwassermengen aus dem Süßwasserkanal empfängt, ohne daß in der Regel in seinen zentralen Teilen hierdurch der Salzgehalt herabgesetzt wird. Im weiteren Verlauf (km 95 bis km 133) durchschneidet der Kanal den Großen und Kleinen Bittersee, an deren Grunde sich aus früheren Zeiten her Salzlager befinden. Für den Großen Bittersee schätzte LESSEPS 1868 die Mächtigkeit des Salzlagers auf rund 13 m. Durch die von beiden Seiten heranströmenden salzärmeren Wassermassen wird dieses Salzlager mehr und mehr aufgelöst, was sich deutlich aus der Zunahme der Wassertiefe im Großen Bittersee ergibt (Fig. 1). Seit 1869, wo die Wasser-

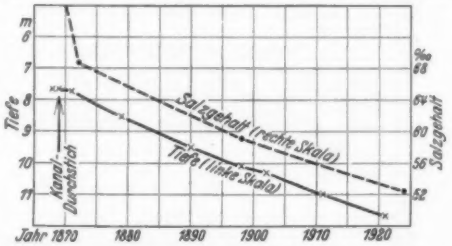


Fig. 1. Änderungen des Bodensalzgehalts und der Wassertiefe des Großen Bittersees (Station B) in den Jahren 1868—1924.

tiefe hier 7,65 m betrug, hat die Tiefe bis 1921 in fast linearer Proportion auf 11,7 m zugenommen, und ganz parallel verläuft die Abnahme des Salzgehalts, der von 68‰ im Jahre 1872 auf etwa 52‰ im Jahre 1924 gesunken ist[1]. Der südlichste,

[1] Die Dichtewerte (bei 20°) sind auf Grund der von PICOTTI (1927, S. 18) für hohe Dichten berechneten σ_t-Tabelle, welche eine Erweiterung der „Hydrographischen Tabellen" von KNUDSEN darstellt, in Salzgehalte neu umgerechnet. Hierbei wurde angenommen, daß die von der Kanal-Gesellschaft angegebenen Dichtewerte für 20° sich auf destilliertes Wasser bei 4° beziehen. Diese Umrechnung auf Grund der Relationen der „Hydrographischen Tabellen" ist auch für die Verhältnisse des Großen Bittersees statthaft, da Gesamtanalysen aus diesem Gebiet lehren, daß seit 1872 das Verhältnis der einzelnen Ionen annähernd dasselbe ist wie beim Seewasser.

[1] Es liegt nahe, aus dieser Tiefenzunahme bzw. Salzgehaltsabnahme den Zeitpunkt abzuschätzen, an dem das Salzlager völlig aufgelöst und der Salzgehalt des Großen Bittersees ungefähr auf den Betrag des Roten-Meer-Wassers gesunken ist. Eine lineare Extrapolation würde bei der Annahme einer Salzlagermächtigkeit von 13 m aus der bisherigen Tiefenzunahme von 4 m ungefähr das Jahr 2030 ergeben; würde man jedoch die Salzgehaltskurve linear fortsetzen, so käme man auf das Jahr 1970, wo der ozeanische Betrag von 42% erreicht wäre. Jedoch eine solche Extrapolation

29 km lange Abschnitt des Kanals, der sich vom Kleinen Bittersee bis Suez erstreckt, wird von Gezeitenströmungen durchflutet, deren mittlere Geschwindigkeit von Fox auf 0,82 m/sec und maximale auf 1,40 m/sec angegeben wird. Ganz im Gegensatz hierzu steht das Fehlen der Gezeitenströmungen in den nördlicheren Abschnitten. Der Springtidenhub beträgt nach dem deutschen Dampferhandbuch im Hafen von Suez 2,1 m, am Südende des Kleinen

Da Strommessungen aus dem Kanal nicht vorliegen, muß versucht werden, aus der Salzgehaltsverteilung ein Bild der wahrscheinlichen Zirkulation abzuleiten. Fig. 2 zeigt die mittleren Verhältnisse in der Längsachse des Kanals für die vier Vierteljahre des Jahres 1924, vornehmlich auf Grund der Dichtemessungen, welche die Kanal-Gesellschaft in 3 m und 10 m Tiefe (im Großen Bittersee auch in 12 m) an 17 Stellen des Kanals

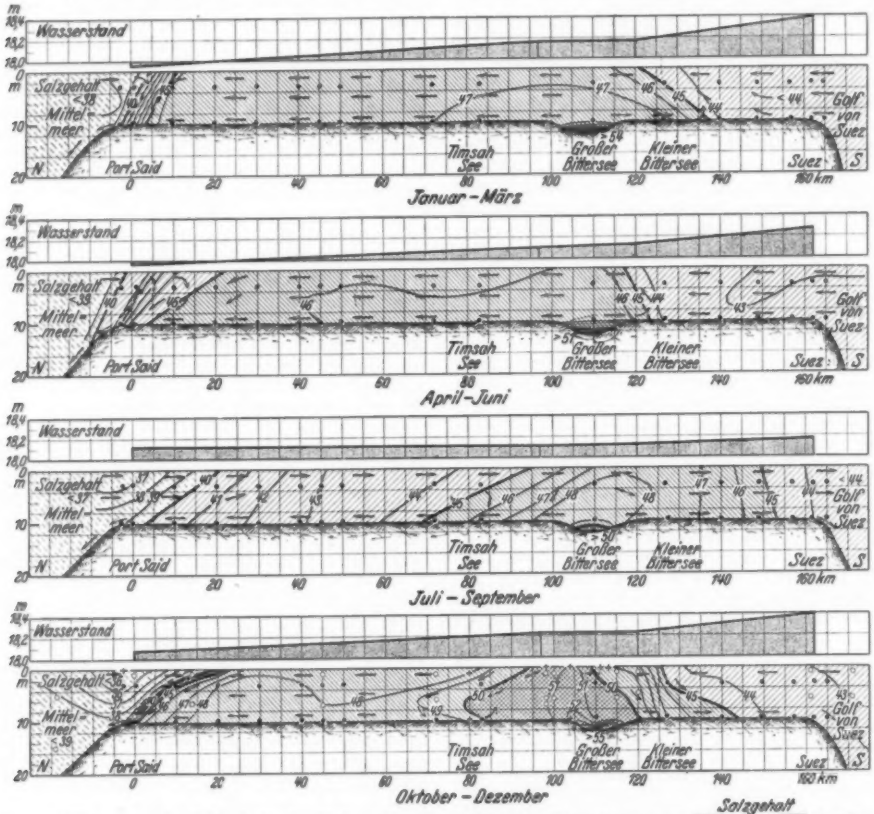


Fig. 2. Wasserstand, Salzgehalt (in ‰) und wahrscheinliche Wasserbewegung im Längsschnitt durch den Suezkanal (Vierteljahrsmittelwerte).

• Meßpunkte der „Suez Canal Company" (Febr. 1924—Jan. 1925); + Meßpunkte der Cambridge Expedition (Okt.—Dez. 1924); o Meßpunkte des italienischen Vermessungsschiffes „Ammiraglio Magnaghi" (Okt. 1923).

Bittersees 0,2 m und ist zwischen Port Said und Kleinem Bittersee nicht wahrnehmbar.

vom Februar 1924 bis Januar 1925 regelmäßig monatlich durchgeführt hat. Für das Vierteljahr Oktober—Dezember wurden auch die Beobachtungen (insgesamt 12) der Cambridge-Expedition 1924 und 10 Stationen (mit 24 Beobachtungen) der italienischen Expedition auf „Ammiraglio Magnaghi" 1923 herangezogen, die sich im allgemeinen gut in die umgerechneten Werte der Kanal-Gesellschaft einfügen und damit die Zuverlässigkeit

---

erscheint nicht zulässig, da einerseits das Areal des Salzlagers nicht als konstant angenommen werden darf und andererseits der Lösungsvorgang durch irgendwelche zur Zeit nicht zu übersehende Umstände verlangsamt (z. B. bei weiterer Vertiefung durch Ausbildung einer Sprungschicht), oder auch, was zwar weniger wahrscheinlich ist, beschleunigt werden kann.

dieser Messungen und die Richtigkeit unserer Umrechnung (von Dichte auf Salzgehalt) bestätigen.

Die 4 Schnitte geben zunächst ein klares Bild von den jahreszeitlichen Verschiebungen der salzreichen (Salzgehalte über 45‰) Zone innerhalb des Kanals. Reicht dieselbe in den beiden ersten Vierteljahren und im letzten am Grunde des Kanals nach Norden bis Port Said, so erstreckt sie sich im Juli/September nur bis km 70. Umgekehrt breitet sich in diesem Vierteljahr das salzreiche Wasser besonders weit nach Süden aus. Wie schon erwähnt, liegt das Maximum des Salzgehalts jeweils am Boden des Großen Bittersees mit 51 bis 56‰, die beiden Minima jeweils an den beiden Enden des Kanals (35 bis 39‰ am Mittelmeer, 42 bis 44‰ am Golf von Suez). Auffallend ist die starke Ausdehnung der salzreichen Zone (Salzgehalte über 50‰) im Bereiche des Großen Bittersees in den Monaten Oktober/Dezember (und nicht, wie man a priori erwarten würde, in den Sommermonaten, wo hohe Wärme und völlige Regenlosigkeit herrscht).

Da die Temperaturunterschiede im Kanal sehr gering sind, muß wegen dieser gewaltigen Salzgehalts- und Dichtedifferenzen[1] ein relativ starkes inneres Kraftfeld existieren, das zwar bei der Seichtheit und Schmalheit des Kanals durch die äußeren Einwirkungen, wie wir noch sehen werden, überdeckt wird. Fig. 3 veranschaulicht jeweils für 3 Stationen des Kanals (Port Said, Ismaila bzw. Großer Bittersee, Suez) den jährlichen Gang einiger meteorologischer Faktoren, des Salzgehalts und des mittleren monatlichen Wasserstands. Aus den Kurven geht hervor, daß die Monate Juli/September exzeptionelle Verhältnisse aufweisen: maximale Lufttemperatur, maximale prozentische (über 80 bzw. 90%) Häufigkeit der nördlichen Winde, Fehlen von Regen und schließlich auch Fehlen der in den übrigen Monaten vorhandenen relativ starken Niveaudifferenzen Suez—Port Said. In den 3 anderen Vierteljahren steht das Meeresniveau in Suez um durchschnittlich 29 bis 40 cm höher als in Port Said, eine Erscheinung, die letzten Endes auf die Zirkulation der Wassermassen im Indischen Ozean und den hierdurch verursachten Stau im Roten Meere zurückzuführen ist. In den Monaten Oktober bis März ruft die im Indischen Ozean nach Westen setzende NE-Monsuntrift im Roten Meere (hier entgegen den vorherrschenden nördlichen Winden) Strom nach Nordwesten und Anstau im Golf von Suez hervor. Auch noch im April/Juni findet trotz der Umkehr der Strömungen im Indischen Ozean, wo etwa von April ab die SW-Monsuntrift die Wassermassen nach Osten verfrachtet, noch kein stärkerer Abtransport des Wassers aus dem Roten Meere, sondern erst ein allmählicher Abbau statt, so daß auch in diesem Vierteljahr noch relativ hoher Wasserstand bei Suez festzustellen ist. Erst im Juli/September setzt sich im Roten Meere unter dem Einfluß der beständigen und starken Nordwinde und der indischen SW-Monsuntrift eine allgemeine Abflußströmung nach Südosten durch, was das Verschwinden des hohen Wasserstandes bei Suez zur Folge hat. In Fig. 2 ist auch dieses

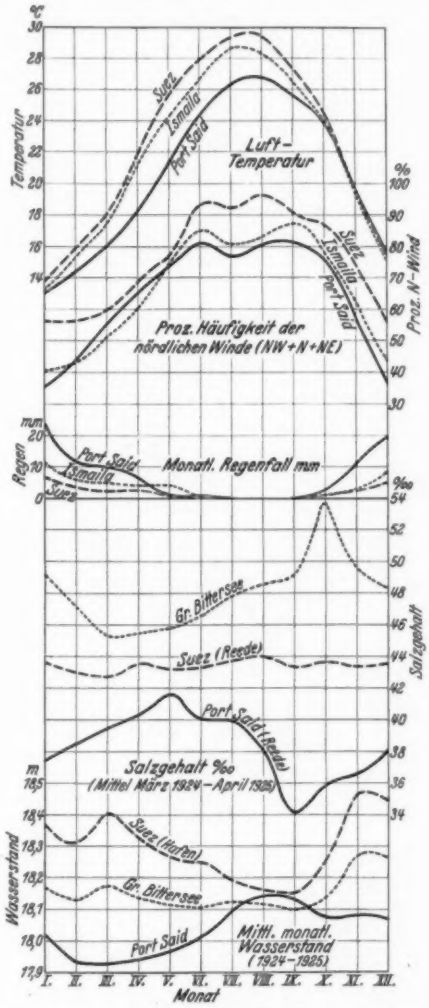


Fig. 3. Jährlicher Gang der meteorologischen Faktoren, des Salzgehaltes und des Wasserstandes im Bereich des Suezkanals.

sich von Vierteljahr zu Vierteljahr ändernde Oberflächengefälle des Kanals auf Grund der vier vorliegenden Pegelstationen (Port Said, km 97, Kabret, Hafen von Suez) dargestellt.

Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren ergeben sich aus der Salzgehaltsverteilung fol-

[1] Die wahre Dichte zeigt im Kanal Unterschiede bis zu 18 Einheiten in der 4. Dezimale.

gende Strombilder, die in Fig. 2 durch Strompfeile qualitativ gekennzeichnet sind:

1. Im Januar/März und im April/Juni wird unter dem Einfluß der starken Niveaudifferenzen das Rote-Meer-Wasser bis zum Kleinen Bittersee nach Norden verfrachtet, wo ihm am Boden das hochsalzige Bodenwasser des Großen Bittersees entgegenströmt. Das Mischwasser aus beiden wird — trotz des häufigen Auftretens nördlicher Winde — infolge des Oberflächengefälles bis Port Said transportiert, wo es an einer scharfen Grenzschicht unter das Mittelmeerwasser untertaucht bzw. sich mit diesem vermischt.

2. Im Juli/September bildet sich bei fast ausgeglichenen Niveauunterschieden und unter dem Einfluß der beständigen und starken Nordwinde in der Oberschicht des Kanals ein durchgehender Südstrom aus. Nördlich des Großen Bittersees dringt wahrscheinlich ein schwacher Bodenstrom nach Norden vor, dessen salzreicheres Wasser sich mit dem eindringenden salzärmeren Mittelmeerwasser vermischt. Südlich der Bitterseen scheint in der ganzen Wassersäule Strom nach Süden vorzuherrschen.

3. Im Oktober/Dezember scheint in den zentralen Teilen des Kanals eine gewisse Stagnation der Wassermassen vorzuliegen, welche die starke Salzanreicherung (Salzgehalte über 50‰) zwischen 80 und 120 km, ausgehend vom Boden des Großen Bittersees, hervorruft. Durch das neugebildete Niveaugefälle überwiegt wiederum besonders an der Oberfläche die Nordströmung, während am Boden südlich des Großen Bittersees salzreiches Wasser nach Süden zum Golf von Suez zu setzen scheint. Bemerkenswert ist die außerordentlich starke Sprungschicht am Nordende zwischen Port Said und km 20, wo der Salzgehalt bei etwa 1 m Tiefenzunahme um 5‰ steigt.

Infolge der Fernwirkungen der Oberflächenzirkulation des Indischen Ozeans überwiegt also im Suezkanal in den 9 Monaten Oktober/Juni ein Wassertransport nach Norden vom Golf von Suez zum Mittelmeer, wobei am Kanalboden mehr oder minder weitreichende rückläufige Bewegungen auftreten, die von der Salzanreicherung des Großen Bittersees ausgehen. Im Vierteljahr Juli/September setzt sich bei ausgeglichenen Niveauverhältnissen der Einfluß der vorherrschenden Nordwinde durch und bewirkt einen Südstrom, der zwar im nördlichen Teile des Kanals nicht die ganze Wassersäule erfaßt und hier offenbar von einem salzreichen, nach Norden gerichteten Bodenstrom unterlagert wird.

Trotz einer Reihe neuer Züge müssen die auf diesem indirekten Wege abgeleiteten Strombilder naturgemäß schematisch bleiben. Strommessungen, die hier an einer klar zu überschauenden, von Menschenhand geschaffenen Versuchsrinne das Zusammenwirken der verschiedenen stromerzeugenden Kräfte zu kontrollieren gestatten, würden hier im Zusammenhang mit Temperatur-, Salzgehalts- und Wasserstandsbeobachtungen außerordentlich interessante Aufschlüsse ergeben und zweifellos zu komplizierteren Strombildern führen.

Literatur:

1. Cambridge Expedition to the Suez-Canal 1924. I. General Part. By H. Munro Fox. 1926. XXXIX. Summary of Results. By H. Munro Fox (mit Appendix I u. II) 1929. Trans. Zool. Soc. Lond. **22**, Part 1 u. 6. — 2. Campagna Idrografia nel Mar Rosso della Regia Nave „Ammiraglio Magnaghi" 1923—1924. Ricerche di oceanografia fisica: Parte IV. La temperatura e la salinità delle acque. Von F. Vercelli 1927. — Ricerche di oceanografia chimica: Parte I. Tabelle generali delle analisa clorometriche e dei dati di temperatura, salinità e densità. Von M. Picotti 1927. Annali Idrografici 11 (1926/27). — 3. The Climate of the Eastern Mediterranean etc. Prepared on behalf of the Admiralty and War Office. J. D. 1117. London (Stationary Office), o. J. (1917?). — 4. Meteorological Charts of the Red Sea, publ. by the Meteorological Council. Official Nr 106. London 1895. — 5. A. Schellenberg, Der Suez-Kanal, seine Besiedelung und seine Bedeutung für den Faunenaustausch. Naturforscher **6**, 201 f. Berlin 1929. (Kurze Zusammenfassung der zoologischen Ergebnisse der Cambridge-Expedition.) — 6. Deutsche Admiralitätskarte Nr 312: Suez-Kanal (1 : 100000). Herausgegeben vom Reichsmarineamt 1906 (neue Ausgabe 1929). — 7. Handbuch für das Rote Meer und den Golf von Aden. Hrsg. von der Marineleitung. 2. Aufl. Berlin 1926.

Kurze Originalmitteilungen.

Unter Mitwirkung von Max Hartmann, Max v. Laue, Carl Neuberg, Arthur Rosenheim und Max Volmer. Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Die Struktur des Holzes in Violinen.

Die in neuerer Zeit durchgeführten Untersuchungen an Streichinstrumenten beschäftigen sich im wesentlichen mit zwei Fragen: Untersuchung der physikalischen Wirkungsweise der schwingungsfähigen Bestandteile des Instrumentes[1] und Analyse des Klangbildes[2]. Die Eigenschaften des Materials, aus dem ein hochwertiges Instrument gebaut werden soll, sind seit den grundlegenden Untersuchungen von Savart[3] wenig beachtet worden. Da immer wieder die Behauptung auftaucht, daß, außer der korrekten Formgebung, entweder die Behandlung des Holzes oder der Firnis oder das Alter für die Güte des Instrumentes verantwortlich sind, haben wir versucht, durch eine röntgenographische Untersuchung festzustellen, ob überhaupt Unterschiede in der Struktur des Holzes an Instrumenten verschiedener Güte bestehen. Röntgenstrahlen (Cu Kα, zur Kontrolle manchmal Mo Kα) fallen a) durch das F-Loch auf den Boden des Instrumentes oder b) passieren die Kanten der Decke und des Bodens oberhalb der Zargen. Auf diese Weise ist es möglich, Aufnahmen unter verschiedener Orientierung der Holzschichten gegen den Strahl durchzuführen. Da die Decke der Geige zumeist aus Fichtenholz, der Boden aus geflammtem Ahorn besteht, wurden zum Vergleich zunächst Beugungs-

[1] C. V. Raman, für eine zusammenfassende Darstellung seiner Arbeiten s. Handbuch der Physik **8**, 355—424.

[2] H. Backhaus, Handbuch der Experimentalphysik 17/3, 177—256.

[3] F. Savart, Mémoire sur la construction des instruments à cordes et à archet. 1819. Auf die viel wichtigeren späteren Arbeiten wurde ich erst aufmerksam durch E. Herons-Allens Buch: Violinmaking, 1885, und ich habe sie erst jetzt zu sehen Gelegenheit gehabt: L'Institut **8**, 55, 69—70, 91, 122 (1840).

bilder mit gewöhnlicher Fichte und Ahorn (Fig. 1) aufgenommen. Es zeigte sich, daß Fichtenholz (auch gut gelagertes und sehr altes Holz) immer Faserstruktur aufweist, wie sie für Zellulose (wie etwa Ramie) typisch ist. Ahorn dagegen zeigt entweder die volle Faserstruktur, wie sie bei Fichte vorgefunden wird, oder (Fig. 1) eine Struktur, die nur mehr Andeutungen der Faserung enthält. Die Untersuchung von Geigen verschiedener Herkunft[1] zeigt, daß alle Instrumente, die sich durch weichen, ausgeglichenen Ton, vor allem in den Höhenlagen, auszeichnen, die folgende Charakteristik aufweisen: das Fichtenholz der Decke zeigt immer Faserstruktur (auch in einem so alten Instrument wie die Amati, die für Heinrich IV. von Frankreich 1595 gebaut wurde); der Boden aus Ahorn hingegen zeigt in allen diesen Instrumenten eine nahezu homogene Struktur (Fig. 2 und 3). Instrumente mit einem „rauhen", in den Höhenlagen unangenehm schrillen Toncharakter, zeigen alle eine mehr oder weniger ausgeprägte Faserstruktur auch des Bodens (Fig. 4).

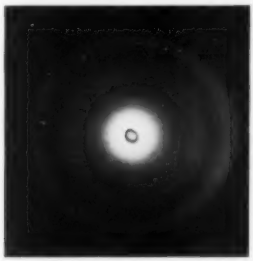


Fig. 1. Geflammter Ahorn zur Faserrichtung durchleuchtet.

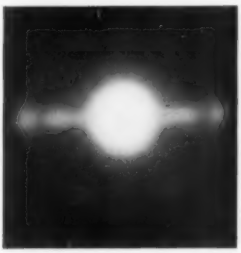


Fig. 2. Auer Stradivarius 1691, Decke (Fichte).

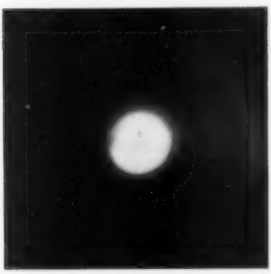


Fig. 3. Leopold Auer Stradivarius 1691, Boden (Ahorn).

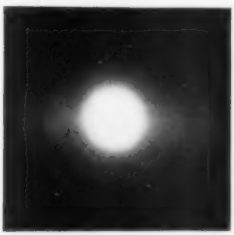


Fig. 4. Moderne Violine, Boden (Ahorn).

Zwei moderne Instrumente, nach demselben Modell, von demselben Meister, im selben Jahre gebaut, in ihrer Güte aber völlig verschieden, unterschieden sich dadurch, daß der Ahornboden in dem minderwertigen Instrumente Faserstruktur aufweist, während in dem besseren Instrumente die Faserstruktur des Ahorns nur mehr schwach zum Ausdruck kommt.

Das Altern des Holzes allein kann für das Nichtauftreten der Faserstruktur kaum verantwortlich sein, da Instrumente aus den Jahren 1723 und 1725, die eine schrille Klangfarbe haben, trotz des Alters Faserstruktur aufweisen. Wie weit eine Behandlung des Holzes mit Beizen die Struktur verändern kann, ist vorläufig noch nicht entschieden[2]; die Tatsache aber, daß Ahornholz unter Umständen (Fig. 2) auch ohne weitere Behandlung nahezu homogen ist, scheint darauf hinzuweisen, daß derartiges Holz für den Boden des Instrumentes verwertbar ist[1].

Es scheint daher, daß, bei richtiger Formgebung, ein hochwertiges Streichinstrument als ein System aus zwei gekoppelten Platten aufzufassen ist, bei denen die Schallgeschwindigkeit in der Decke ∥ und ⊥ der Faser verschieden ist, während die Schallgeschwindigkeit in dem Boden nach allen Richtungen dieselbe ist.

Lafayette, Indiana, USA., Physical Laboratory, Purdue University. K. Lark-Horovitz. W. I. Caldwell.

[1] Das Entgegenkommen der Firmen Lyon and Healey und Wm. Lewis and Son, Chicago, hat es ermöglicht, wertvolle Instrumente von A. und H. A. Amati, Stradivarius, Guarnerius, Guadagnini, C. Bergonzi, M. Bergonzi, Montagnana, Storioni, Vuillaume, Pique und verschiedene moderne Meister, insgesamt 24 Violinen, zu untersuchen.

[2] Daß eine solche Behandlung möglich ist, wurde vor allem in neuerer Zeit von der Geigenwerkstätte Prof. F. Koch, Dresden, betont, deren Rundschreiben auch auf den Wert der „Homogenisierung" des Holzes hinweisen.

Über kristallisierte Pyridin-Amylose aus natürlicher Kartoffelstärke.

Wie Hess, Pfleger und Trogus [Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1505 (1933)] gezeigt haben, wirken wässrige Pyridinlösungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder stark quellend auf native Kartoffelstärke. Wir fanden nun, daß bei der Quellung von Stärke, die 6 Stunden lang bei 95—100° und 14 mm Hg-Druck in Gegenwart von P_2O_5 getrocknet worden war, in 20—30proz. Pyridin im Verlauf von etwa 12 Stunden eine weiße, flockige Substanz unmittelbar über der Stärkekornschicht entsteht, die sich bei

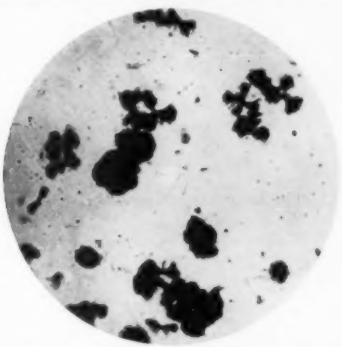


Fig. 1. Pyridin-Amylose. (400f. Vergr.)

mikroskopischer Betrachtung als *kristallisiert* erwies. Sie läßt sich durch wässrig-alkoholische Jodlösung oder durch etwas KJ_3-Lösung intensiv dunkelblau färben. Fig. 1 und 2 zeigen die für die Verbindung typischen Büschel und Rosetten, die ihrerseits wieder aus feinen Nädelchen bestehen. Die am häufigsten beobachtete Form ist die eines langgestreckten Doppelbüschels.

Vorläufige Untersuchungen über die Natur der Kristalle zeigten, daß hier eine lockere Additionsverbindung zwischen der *Amylose*, also der Inhaltssubstanz des natürlichen Stärkekornes, und Pyridin vorliegt. Denn reine Amylose, durch Ausfrieren von Kartoffelstärkekleister gewonnen [Ling und Nanji, J. chem. Soc. (Lond.) 123, 2666 (1923)], geht beim Behandeln mit 30proz. Pyridin quantitativ in die kristallisierte Verbindung über. Ob auch Wasser am Aufbau der Verbindung beteiligt ist, steht noch nicht fest, ist aber sehr wahrscheinlich.

Beim Trocknen verliert die Substanz ihr Pyridin und damit ihre Kristallstruktur. In viel Wasser löst sie sich leicht auf, ebenso bei schwachem Erwärmen in 30proz. Pyridin; aus diesem kristallisiert sie nach längerem Stehen in der Kälte wieder aus.

Die extreme Trocknung der Stärke vor dem Quellen,

[1] Wieweit der Röntgenbefund durch einen holzanatomischen Befund zu ergänzen ist, wird derzeit von Herrn Prof. E. J. Kohl im hiesigen botanischen Institut untersucht.

der man vielleicht irgendeine spaltende Wirkung zuschreiben könnte, hat nur den Zweck, sie überhaupt quellfähig zu machen. Gewöhnliche, d. h. nicht getrocknete Stärke, besitzt diese Fähigkeit nicht, weil die äußersten Hüllen der Körner dem Quellmittel gegenüber undurchlässig sind. Man kann die intensive Trocknung dadurch umgehen, daß man die Stärkekörner durch mehrstündiges Mahlen in der Stahlkugelmühle weitgehend zerkleinert. Danach sind sie ebenso quellfähig wie getrocknete Stärke und liefern gleichfalls Kristalle.

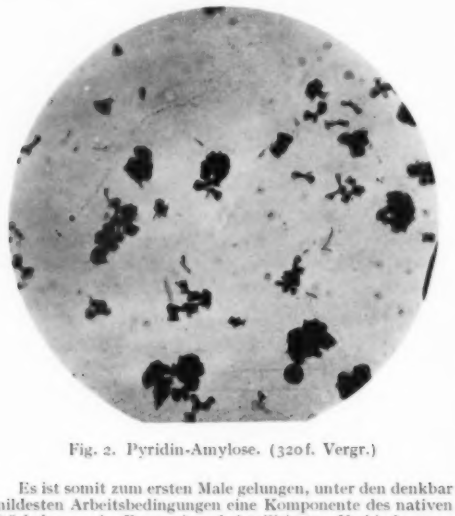


Fig. 2. Pyridin-Amylose. (320f. Vergr.)

Es ist somit zum ersten Male gelungen, unter den denkbar mildesten Arbeitsbedingungen eine Komponente des nativen Stärkekornes in Form einer kristallisierten Verbindung zu erhalten.

Weitere ausführliche Mitteilungen über die kristallisierte Pyridinstärke und über die röntgenographischen Befunde folgen in Kürze.

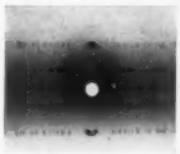
Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. A. Hofmann danken wir herzlichst für das Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte.

Berlin-Charlottenburg, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 17. Mai 1934.
C. Reschke und J. Hartmann.

Identifizierung synthetischer Hornblenden durch Schichtlinienaufnahmen.

Bei der Synthese von Mineralien werden meist nur sehr kleine Kristalle erhalten, und zu ihrer (physikalischen) Identifizierung muß man sich deswegen gewöhnlich auf ihre Untersuchung mittels des Polarisationsmikroskopes oder auf Debye-Scherrer-Aufnahmen beschränken. Diese Methoden wurden bisher auch bei der Untersuchung der vom Verfasser in Zusammenarbeit mit Prof. K. H. Scheumann hergestellten synthetischen Hornblenden herangezogen, worüber mehrfach berichtet wurde[1]. Im Verlaufe der Arbeiten gelang aber die Gewinnung größerer, bis etwa 3 mm langer, Kristallnadeln, die sich für kristallographische Bestimmungen eignen.

Von einem dieser Präparate hat Dr. W. Hofmann in unserem Institut unter Verwendung eines Mikroeinsatzes in eine Debye-Scherrer-Kamera Schichtlinienaufnahmen angefertigt. Die Figur zeigt die Aufnahme des Präparates Nr. 587. Die Identitätsperiode in Richtung der Nadelachse beträgt hier 5,28 Å. Zum Vergleich sei erwähnt, daß bei natürlichen Hornblenden nach Warren entsprechende Perioden von 5,25 Å bis 5,28 Å vorhanden sind. Zusammen mit den früheren Ergebnissen bestätigt sich hierdurch, daß die synthetisch erhaltenen Produkte tatsächlich Hornblenden sind.



Schichtlinienaufnahme der synthetischen Hornblende.

Verfasser hat gemeinsam mit Dr. W. Hofmann Untersuchungen über die Feinstruktur der synthetischen Hornblenden in Angriff genommen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für Förderung durch Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität, den 19. Mai 1934. Werner Lüdke.

Über eine freiwillige enzymatische Spaltung mit negativer Wärmetönung.

An dieser Stelle[1] haben wir über die reversible enzymatische Reaktion 1 Hexosediphosphorsäure $\rightleftarrows$ 2 Dioxyacetonphosphorsäure berichtet, die dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, wobei für jede Temperatur die Gleichung $K = \frac{(\text{c Dioxyacetonph.})^2}{\text{c Hexosephosphors.}}$ gilt. Dabei steigt die Gleichgewichtskonstante K stark mit der Temperatur, indem sie bei -7° C $0{,}18 \cdot 10^{-3}$, bei 70° $22 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Die hieran geknüpfte Bemerkung, daß sich die Verschiebung von K nicht thermodynamisch deuten ließe, weil die Reaktion keine meßbare Wärmetönung hätte, war unrichtig. Sie beruhte auf dem Fehlen einer meßbaren Wärmetönung bei der dismutativen Spaltung von Hexosediphosphorsäure in Glycerinphosphorsäure und Phosphoglycerinsäure, während die Teilreaktionen nicht gemessen waren. Tatsächlich gehorcht nun die in Rede stehende Spaltungsreaktion dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts, wonach Temperaturerhöhung das Gleichgewicht nach der endothermen Seite verschiebt. Nach der Gleichung der Reaktionsisochore

$$-U = RT^2 \cdot \frac{d \ln K}{d T}$$

berechnet sich aus der gemessenen Zunahme von K eine molare Spaltungswärme $U = -11\,300$ cal, d. h. pro Gramm gespaltener Hexose -63 cal. Gefunden wurden in 5 Bestimmungen $-33{,}5$ cal (zwischen -29 und -40 cal); und genau entsprechend bei der enzymatischen Synthese von Dioxyacetonphosphorsäure zu Hexosediphosphorsäure $+30{,}5$ cal (4 Bestimmungen zwischen $+41$ und $+26$ cal). Die Messungen fanden bei 3°, 20° und 40° statt.

Die Abweichung vom berechneten Wert übersteigt bedeutend die Fehlergrenze sowohl für die Bestimmung von K wie für die Wärme; sie rührt möglicherweise daher, daß als Reaktionswärme U nicht die tatsächliche Spaltungswärme in Lösung, sondern die Differenz des Energiegehalts der festen Verbindungen benutzt werden müßte, weil für die Anwendung der Reaktionsisochore auf einen solchen Vorgang eine ideale Lösung der Komponenten vorauszusetzen ist. In diese Richtung deutet wenigstens die vollständige Analogie mit den nicht phosphorylierten Verbindungen, da die Energiedifferenz zwischen *gelöster* Glukose und Dioxyaceton $= -37{,}5$ cal pro Gramm ist, während die Differenz der Verbrennungswärmen $= -69$ cal beträgt[2]. (Lösungswärme von Glukose $-12{,}5$ cal, von Dioxyaceton $-44{,}2$ cal.) Wenn die phosphorylierten Verbindungen ein analoges Verhalten zeigen sollten, würde die Isochorengleichung in unserem Fall auch quantitativ genau zutreffen.

Heidelberg, Institut für Physiologie am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, den 23. Mai 1934.
O. Meyerhof und K. Lohmann.

[1] K. H. Scheumann, Über Hornblendesynthesen bei niederen Drucken. Fortschr. Mineral. **17**, 447 (1932). — W. Lüdke, Methodisches zur Synthese von Silikaten mit leichtflüchtigen Substanzen unter stationären Bedingungen. A. Hornblendesynthesen. Fortschr. Mineral. **18**, 29—31 (1933). — K. H. Scheumann u. W. Lüdke, Über Hornblendesynthesen bei niederen Drucken. Ber. math. phys. Kl. Sächs. Ak. Wiss. Leipzig **85**, 273—278 (1933).

[1] Naturwiss. **22**, 220 (1934).
[2] Kobel u. Roth, Biochem. Z. **203**, 159 (1928).

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. Dr. Arnold Berliner, Berlin W 9
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.